

- [48] Vgl. I. Fleming: *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, New York 1976; T. L. Gilchrist, R. C. Storr: *Organic Reactions and Orbital Symmetry*, 2. Aufl., Cambridge University Press, London 1979.
- [49] K. Fukui, K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50 (1977) 1391.
- [50] K. Fukui, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 4445, und zitierte Literatur.
- [51] S. Inagaki, H. Fujimoto, K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4693.
- [52] S. Inagaki, K. Fukui, *Chem. Lett.* 1974, 509; S. Inagaki, H. Fujimoto, K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4054.
- [53] M. J. S. Dewar: *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1969.
- [54] M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* 83 (1971) 859; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 761.
- [55] K. Fukui, *Kagaku To Kogyo (Tokyo)* 29 (1976) 556; H. Hosoya, Symposium on Electron Correlation in Molecules, Res. Inst. Fundam. Phys., 18, 12, 1976.
- [56] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 109 (1958) 1492; vgl. die Nobel-Vorträge in Physik 1977 von P. W. Anderson und N. F. Mott.
- [57] M. J. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 6357.
- [58] H. E. Simmons, T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5208.
- [59] M. J. Goldstein, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6193.
- [60] R. Hoffmann, A. Imamura, G. Zeiss, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5215.
- [61] Vgl. W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6941.
- [62] W. J. Hehre, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 369.
- [63] Vgl. S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring: *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York 1941, und zitierte Literatur.
- [64] I. S. Y. Wang, M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8060, und zitierte Literatur.
- [65] K. Fukui, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 4161.
- [66] K. Fukui, S. Kato, H. Fujimoto, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1.
- [67] S. Kato, K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6395.
- [68] A. Tachibana, K. Fukui, *Theor. Chim. Acta* 49 (1978) 321.
- [69] A. Tachibana, K. Fukui, *Theor. Chim. Acta* 51 (1979) 189, 275.
- [70] A. Tachibana, K. Fukui, *Theor. Chim. Acta* 57 (1980) 81.
- [71] K. Fukui, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 98 (1979) 75.
- [72] B. D. Joshi, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 4880.
- [73] K. Ishida, K. Morokuma, A. Komornicki, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 2153.
- [74] K. Fukui, A. Tachibana, K. Yamashita, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 15 (1981) 621.
- [75] W. H. Miller, N. C. Handy, J. E. Adams, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 99; S. K. Gray, W. H. Miller, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer III, *ibid.* 73 (1980) 2732.
- [76] K. Fukui, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 15 (1981) 633.
- [77] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 363.
- [78] K. Fukui, N. Koga, H. Fujimoto, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 196.
- [79] H. Fujimoto, N. Koga, M. Endo, K. Fukui, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1263, 3427.
- [80] H. Fujimoto, N. Koga, K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7452.
- [81] Vgl. K. H. Johnson in B. Pullman, R. G. Parr: *The New World of Quantum Chemistry*, Reidel, Dordrecht 1976, S. 317, und zitierte Literatur.
- [82] H. Kobayashi, H. Kato, K. Tarama, K. Fukui, *Catal.* 49 (1977) 294; H. Kobayashi, S. Yoshida, H. Kato, K. Fukui, K. Tarama, *Surf. Sci.* 79 (1979) 189.
- [83] K. Tanaka, T. Yamabe, K. Fukui, *Chem. Phys. Lett.* 48 (1977) 141.
- [84] Vgl. J. R. Schrieffer in B. Pullman, R. G. Parr: *The New World of Quantum Chemistry*, Reidel, Dordrecht 1976, S. 305; J. B. Danes, J. R. Schrieffer, *Int. J. Quantum Chem.* 10S (1976) 287.
- [85] K. Tanaka, T. Yamabe, A. Noda, K. Fukui, H. Kato, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 1453.
- [86] K. Tanaka, T. Yamabe, K. Fukui, H. Kato, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 727.
- [87] K. Tanaka, T. Yamabe, K. Fukui, *Chem. Phys. Lett.* 53 (1978) 453.
- [88] Vgl. S. Ishimaru, T. Yamabe, K. Fukui, H. Kato, *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 148; S. Ishimaru, K. Fukui, H. Kato, *Theor. Chim. Acta* 39 (1975) 103.
- [89] A. Tachibana, T. Yamabe, K. Fukui, *J. Phys. B* 10 (1977) 3175; *Adv. Quantum Chem.* 11 (1978) 195.

ZUSCHRIFTEN

Autoren, die einen Beitrag in der Rubrik „Zuschriften“ veröffentlichen wollen, werden gebeten, sich bei der Abfassung ihres Manuskriptes an die Richtlinien zu halten, die am Anfang eines jeden Heftes nach dem Inhaltsverzeichnis wiedergegeben sind.

Synthese und Struktur von $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{N}_2\text{CO})_6]\text{AsF}_6 \cdot 2\text{SO}_2$ – Schwefel-Stickstoff-Ringe als Liganden in Koordinationsverbindungen**

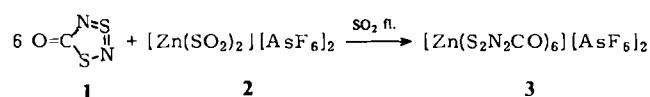
Von Herbert W. Roesky*, Manfred Thomas,
Mathias Noltemeyer und George M. Sheldrick
Professor Rudolf Hoppe zum 60. Geburtstag gewidmet

5-Oxo-1,3 λ^4 -2,4-dithiadiazol 1 ist durch Reaktion von $(\text{CH}_3)_2\text{SnN}_2\text{S}_2\text{I}_2$ mit Carbynyldifluorid herstellbar^[1]. Um die Frage zu beantworten, ob die Koordination des Liganden

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, M. Thomas, Dr. M. Noltemeyer,
Prof. G. M. Sheldrick
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG unterstützt.

den 1 an ein Metallatom über Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff erfolgt, haben wir 1 mit dem Zinkkomplex 2 in flüssigem SO_2 umgesetzt.



Nach Abziehen von SO_2 fällt 3 als farbloser Festkörper aus. 3 ($\text{Fp} = 150^\circ\text{C}$) wird aus flüssigem SO_2 umkristallisiert; in CH_2Cl_2 ist er unlöslich. Wegen ihrer geringen Donoreigenschaften werden die Liganden 1 in 3 sehr leicht gegen Wassermoleküle ausgetauscht. Im IR-Spektrum von 3 tritt die $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung bei 1560 cm^{-1} auf, d. h. sie ist gegenüber derjenigen von 1 um 167 cm^{-1} nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Somit sollte 1 über Sauerstoff an Zink koordiniert sein.

Nach der Röntgen-Strukturanalyse hat 3 die Raumgruppe $\text{P}\bar{3}$ mit den Gitterkonstanten $a=b=1190.1(1)$, $c=665.1(1)$ pm und $Z=1$, $\rho_{\text{ber}}=2.37\text{ Mgm}^{-3}$. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und bis $R=0.046$ und $R_w=0.049$ für 1498 unabhängige Reflexe mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$ und $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung verfeinert.

Im Kation $\text{Zn}(\text{S}_2\text{N}_2\text{CO})_6^{2+}$ (Fig. 1) ist Zn oktaedrisch koordiniert: Die maximale Verzerrung von 90° beträgt 1.4° . Zn liegt auf der speziellen Lage mit $\bar{3}$ -Symmetrie und As auf einer dreizähligen Achse. Der Ligand 1^[2] ist innerhalb der Meßgenauigkeit planar und hat keine kristallographische Symmetrie. Der Winkel Zn—O—C beträgt

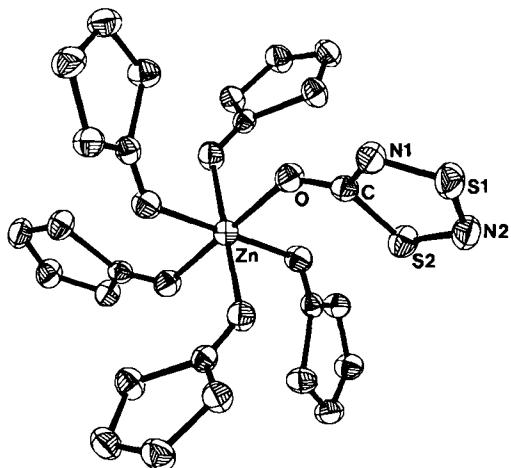


Fig. 1. Struktur von $[Zn(S_2N_2C)_6]^{2+}$; Kernabstände [pm], Standardabweichungen in Klammern: C—N(1) 134.7(3), N(1)—S(1) 157.6(3), S(1)—N(2) 157.0(3), N(2)—S(2) 161.7(2), S(2)—C 178.9(3), O—C 124.0(3).

134.2°. Der C—O-Abstand in **3** (124.0(3) pm) ist etwas länger als im freien Liganden (122.2(7) pm). Die übrigen Abstände innerhalb des S_2N_2C -Ringes weisen keine signifikante Änderung auf; der mittlere S—N-Abstand im nichtkoordinierten Liganden **1** beträgt 159.5 und in **3** 158.8 pm.

Eingegangen am 5. April,
in veränderter Fassung am 14. Juli 1982 [Z 2]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1813–1818

- [1] H. W. Roesky, H. Wiezer, *Angew. Chem.* 87 (1975) 254; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 258.
[2] H. W. Roesky, E. Wehner, E. J. Zehnder, H. J. Deiseroth, A. Simon, *Chem. Ber.* 111 (1978) 1670.

Neue Dihydropyrane: Lewis-Säure-katalysierte Cycloadditionen α,β -ungesättigter Acylcyanide mit einfachen, nicht-aktivierten Olefinen und Dienen; ein leichter Zugang zu Derivaten des Rosenoxids**

Von Zeinhom M. Ismail und H. M. R. Hoffmann*

Aus α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen und elektronenreichen Olefinen^[1] entstehen in Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf 3,4-Dihydropyrane; so reagieren Enolether mit α,β -ungesättigten Aldehyden im Autoklaven bei 160–180 °C (siehe auch Beispiel **3a** in Tabelle 1). Bisher waren jedoch intermolekulare Cycloadditionen einfacher Alkene mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen unbekannt^[2].

Nachdem wir kürzlich über die Synthese α,β -ungesättigter Acylcyanide berichtet haben^[3], gelang es uns nun, diese mit $AlCl_3$ so zu aktivieren, daß sie mit einfachen Olefinen schon bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten zu Dihydropyranen, z. B. **3b**–**3e**, reagieren. Selbst Isobuten **1e** kann mit **2a** zum zwei quartäre C-Atome enthaltenden **3e** umgesetzt werden.

[*] Prof. H. M. R. Hoffmann, Dr. Z. M. Ismail
Institut für Organische Chemie der Universität
Schneiderberg 18, D-3000 Hannover 1

[**] Diese Arbeit, über die teilweise auf der EUCHEM Conference on Pericyclic Reactions in Ferrara, Italien, 27. September–1. Oktober 1982, vorgetragen wurde, wurde vom Minister für Wissenschaft und Kunst des Landes Niedersachsen und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

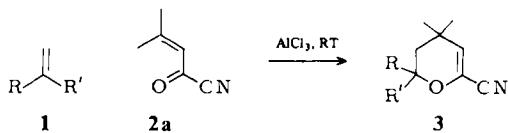
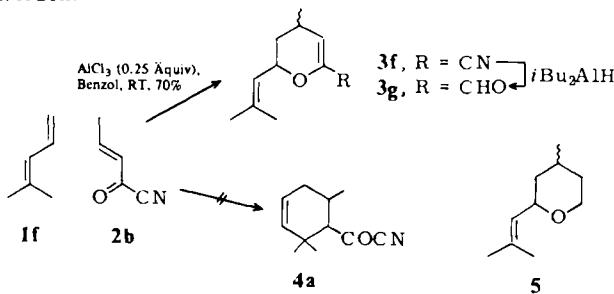


Tabelle 1. Dihydropyrane **3** aus Olefinen **1** und 4-Methyl-2-oxo-3-penten-2-yl cyanide **2a**.

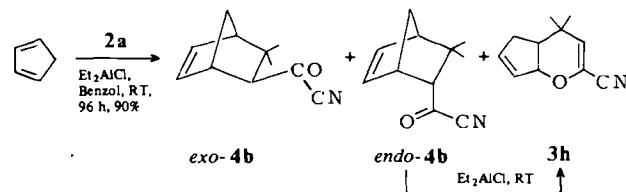
3	R	R'	$AlCl_3 : 2a$	Reaktionsbedingungen [a]	Ausb. [b] [%]
a	iPrO	H	—	160 °C, 10 h	76
b	Me ₂ SiCH ₂	H	0.5	RT, 24 h	40
c	Ph	H	0.25	RT, 18 h	41
d	MeCH=CH	H	0.25	RT, 3 h	52 [c]
e	Me	Me	0.25	0–5 °C, 3 h	35

[a] Bei der Herstellung von **3a** wird solvensfrei gearbeitet, ansonsten in Benzol. [b] Isoliertes Produkt nach Kugelrohr-Destillation. [c] Daneben entstehen 28% des konventionellen Diels-Alder-Addukts.

Selbst aus 4-Methyl-1,3-pentadien **1f** und dem Acylcyanid **2b** entsteht in 70% Ausbeute nur **3f** (Diastereoisomeren-Verhältnis 59:41). Dies ermöglicht einen einfachen Zugang zu Derivaten des Rosenoxids **5**^[4], einem wichtigen Bestandteil des bulgarischen Rosenöls. So konnte das Nitril **3f** mit 70% Ausbeute in den Aldehyd **3g** umgewandelt werden.



Zwar kann die Dihydropyran-Bildung als Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf betrachtet werden – die Energie des LUMOs des Heterodiens wird durch Lewis-Säure-Komplexierung erniedrigt –, doch läßt sich der Reaktionsverlauf auch als Michael-Addition des Olefins an das aktivierte α,β -ungesättigte Acylcyanid, gefolgt von der Knüpfung der zweiten σ -Bindung, deuten; dieser Mechanismus ist vor allem plausibel, wenn die Reaktionszentren wie bei der Bildung von **3e** abgeschirmt sind.



Gegenüber reaktiveren Dienen verhalten sich α,β -ungesättigte Acylcyanide als konventionelle Dienophile: Aus **2a** und Cyclopentadien entsteht neben *endo*- und *exo*-**4b** der Heterobicyclus **3h**; dieser bildet sich auch in einer Hetero-Cope-Umlagerung Lewis-Säure-katalysiert schon bei Raumtemperatur aus *endo*-**4b**.

Eingegangen am 18. Mai,
in veränderter Fassung am 13. September 1982 [Z 48]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1819–1825

[1] a) G. Desimoni, G. Tacconi, *Chem. Rev.* 75 (1975) 651; b) H. K. Hall, Jr., H. A. A. Rasoul, M. Gillard, M. Abdelkader, P. Nogues, R. C. Sentman,